Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf merkurierte Amine.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf Pyridinbasen.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

K. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 11. März 1908

von

Georg Stamm

aus

Wiesbaden.

ACAD. LUDOVIC. MAX. BIBL.

Würzburg
Buchdruckerei Franz Staudenraus
1909.

Referent:
Herr Professor Dr. J. Tafel.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Fr. Reitzenstein vom Oktober 1906 bis März 1908 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Fr. Reitzenstein

für die mir während der Ausführung dieser Arbeit erteilten Ratschläge und Unterstützungen, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

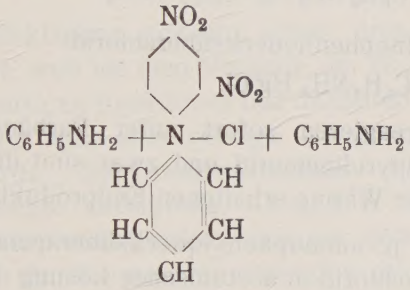
Allgemeiner Teil.

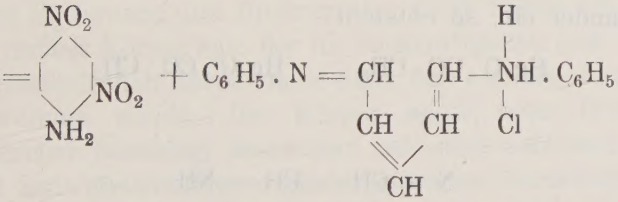
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507206_0094

I.

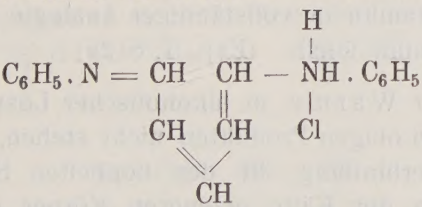
Zincke[1]) und seine Schüler haben den Vorgang der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf primäre Amine im Sinne nachstehender Gleichung in einwandfreier Weise geklärt:





Es findet also hierbei eine doppelte Aufspaltung des Pyridinringes statt, und das Kohlenstoffgerüst des Pyridins „C_5H_5“ dient zur Verknüpfung zweier Aminmoleküle.

Das aus Anilin resultierende einfachste Dianilid:



besitzt Farbstoffcharakter.

[1]) Annalen 333 p. 313.

Es sollte nun untersucht werden, welchen Einfluss der Eintritt von Quecksilber in das Molekül des zur Verwendung gelangenden Amins auf die Nuance hat, und ob die beträchtliche Erhöhung des Molekulargewichtes eine Farbvertiefung nach sich zieht.

Es wurden zunächst mit Dinitrophenylpyridinchlorid in Reaktion gebracht:

1. p-aminophenylquecksilberacetat:

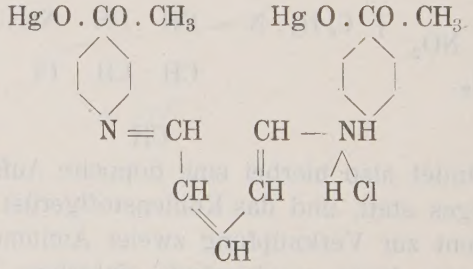
$$C_6H_4NH_2HgO.CO.CH_3.$$

2. p-aminophenilquecksilberchlorid:

$$C_6H_4NH_2HgCl.$$

Beide reagieren sofort unter Farbänderungen mit Dinitrophenylpyridinchlorid und zwar sind die in der Kälte und die in der Wärme erhaltenen Endprodukte verschieden.

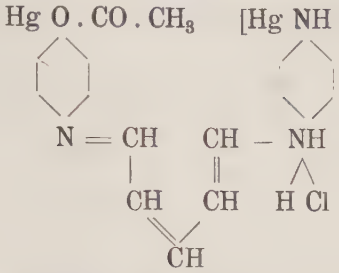
Wirken p-aminophenylquecksilberacetat und Dinitrophenylpyridinchlorid in acetonischer Lösung in der Kälte aufeinander ein, so entsteht:



neben Dinitranilin in vollständiger Analogie mit dem Vorgang bei Anilin allein. (Exp. T. S. 25)

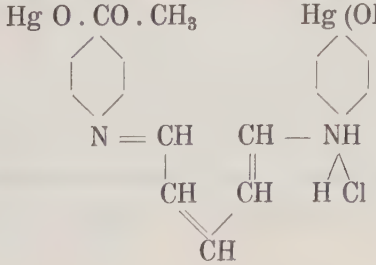
In der Wärme, in alkoholischer Lösung, bleibt die Reaktion bei obigen Produkten nicht stehen, sondern führt zu einer Verbindung, die den doppelten Stickstoffgehalt von dem in der Kälte erzeugten Körper ergab. Dieser auffallende Befund legte die Vermutung nahe, dass das als Nebenprodukt entstehende Dinitranilin auf das primär

erzeugte obige Produkt, unter Eliminierung eines Acetylrestes eingewirkt hat:



Diese Erklärung gewinnt schon deshalb an Wahrscheinlichkeit, weil bei dem Vorgang, im Gegensatz zu den sonst bei derartigen Reaktionen fast quantitativen Ausbeuten an Dinitranilin nur eine geringe Menge dieses Körpers erhalten wurde. Die Analysenresultate betätigten dann auch die gehegte Vermutung. (Exp. T. S. 23)

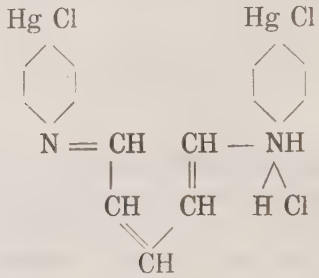
Als Nebenprodukt schied sich aus dem alkoholischen Filtrat der in der Hauptmenge erzeugten braunen Krystalle, nach Entfernung des Dinitranilins, durch Fällen mit Wasser ein gelber Körper aus, der im Stickstoffgehalt dem braunen krystallinischen Körper nahe kam, der auf kaltem Weg gewonnen wurde. Der Körper zeigte beim Glühen im Röhrchen Beschlag, ausserdem gab seine salzsaure Lösung mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag, sodass also der Körper sicher Quecksilber enthielt. Leider waren die entstehenden Mengen des Körpers derartig gering, und noch dazu bei den verschiedenen Versuchen wechselnd, dass keine vollständige Analyse durchgeführt werden konnte. Vielleicht handelt es sich um folgenden Körper:



(Exp. T. S. 24.)

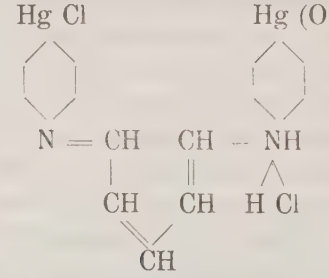
Die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf p-aminophenylquecksilberchlorid führte in der Kälte und in der Wärme gleichfalls zu verschiedenen Verbindungen.

In der Kälte, in acetonischer Lösung, entsteht:



Als Nebenprodukt tritt nur Dinitranilin auf. (Exp. T. S. 28)

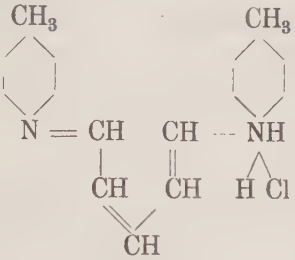
Auf heissem Weg, in alkoholischer Lösung entsteht:



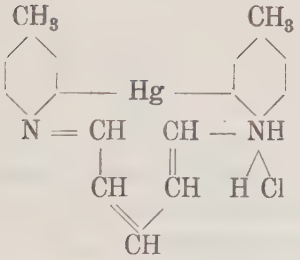
Andere Verbindungen, ausser Dinitranilin, liessen sich nicht isolieren.

Die so neu dargestellten quecksilberhaltigen Amine sind durch den Eintritt von Quecksilber in den meisten Lösungsmitteln nicht mehr löslich und deshalb zu Färbevergleichen mit den ursprünglichen unmerkurierten Produkten nicht heranzuziehen. Ebenso verliefen Versuche, die dargestellten Körper mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in concentriert schwefelsaurer Lösung zu kondensieren, erfolglos.

Dagegen gelang die Vergleichung der Nuance zwischen folgenden beiden Körpern:



und



Der ersterwähnte Körper ist bereits von Zincke[1]) und seinen Schülern dargestellt und beschrieben, er liefert in alkoholischer Lösung einen rosafarbenen Ton auf Papier.

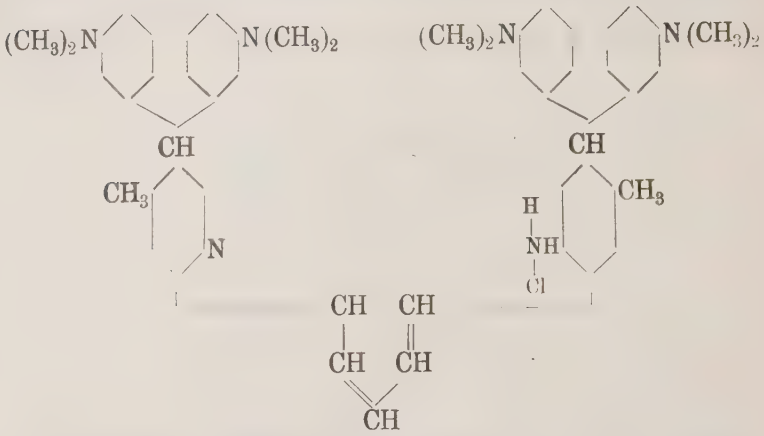
Der zweite Körper wurde neu dargestellt durch Kondensation des von Pesci[2]) beschriebenen 3-Quecksilberparaditoluidins mit Dinitrophenylpyridinchlorid. Da das Kondensationsprodukt in Alkohol unlöslich ist, so wurde bei den vergleichenden, quantitativen Färbeproben auf Papier, Chloroform als Lösungsmittel angewendet. Die ausgeführte quantitative Vergleichsfärbung bewies, dass durch den Eintritt von Quecksilber in das Aminmolekül die Nuance vertieft wird, im vorliegenden Fall von rosa zu braun.

Weitere Versuche, Kondensationsprodukte von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paratoluidin, ferner die von

---

[1]) Annalen 333, 323.
[2]) Z. f. anorg. Ch. 17, 281.

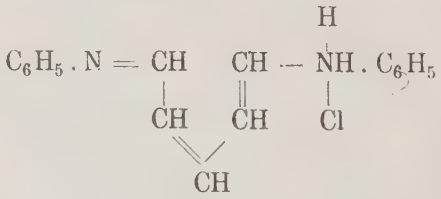
Reitzenstein[1]) und Rothschild dargestellten Körper, wie



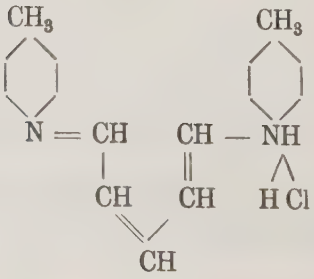
zu merkurieren, misslangen, da nämlich die quecksilberhaltigen Amine in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich waren, während in concentriert sauren Lösungen Zersetzung eintrat.

Schliesslich wurden noch die Absorptionsspektren folgender Körper beobachtet:

1.

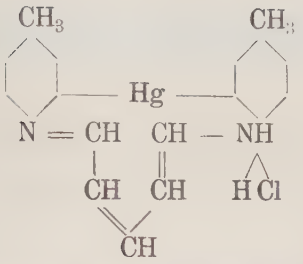


2.



[1]) J. f. pr. Ch. 73 (1906).

3.

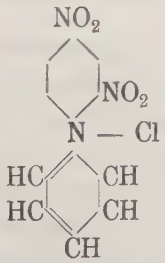


Die beiden ersten Körper sind das von Zincke[1]) beschriebene Dianilid bezw. Ditoluidid. Der letzte Körper wurde, wie erwähnt, von mir neu dargestellt durch Kondensation des Pesci'schen[2]) 3-Quecksilberparaditoluidin mit Dinitrophenylpyridinchlorid. (Exp. T. S. 29).

Bei den Zincke'schen Körpern traten einfache Absorptionsstreifen auf, die im gelben und grünen Teil des Spektrums lagen. Bei dem neu dargestellten quecksilberhaltigen Farbstoff war der Anfang einer schwachen Absorption erst im Ultraviolett zu beobachten. Es deckt sich dieses Verhalten völlig mit der schon früher von Nietzki gemachten Beobachtung, dass Gruppen oder Elemente, die das Molekulargewicht eines Farbstoffs vergrössern, die Absorptionsbande nach Violett verschieben, d. h. hypsochrom wirken.

II.

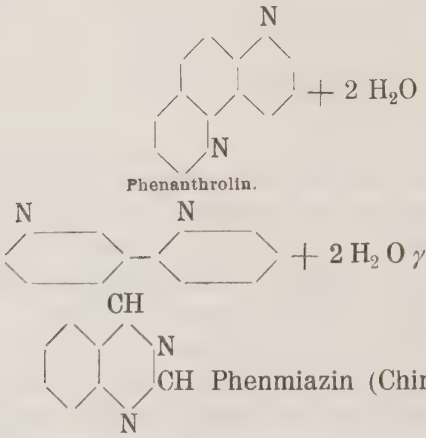
Während aus Pyridin und Chlorbinitrobenzol überaus leicht eine charakteristische, äusserst reaktionsfähige Verbindung, das Dinitrophenylpyridinchlorid, entsteht:



[1]) Annalen 333, 313.

[2]) Z. f. anorg. Ch. 17, 281.

versagt. wie aus meinen Versuchen hervorgeht, die Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf kompliziertere Pyridinbasen, wie:



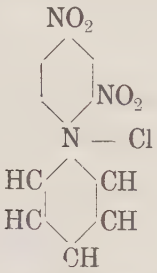
beziehungsweise, es sind nur labile Verbindungen von Phenanthrolin und γ-Dipyridyl mit Chlorbinitrobenzol zu gewinnen, die leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen und deshalb zumeist bei der Einwirkung auf Anilin zum Willgerodt'schen 2,4-Dinitrodiphenylamin führen, $C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)_2$, wie wenn Anilin allein auf Chlorbinitrobenzol wirkte. Immerhin konnten beim Phenanthrolin und γ-Dipyridyl Verbindungen in Form gut charakterisierter Platinsalze gefasst werden, die als Kondensationsprodukte im Sinne des Dinitrophenylpyridinchlorids aufgefasst werden dürfen, doch waren die erhaltenen Mengen leider sehr gering.

Auch bei den verschiedensten Versuchsanordnungen in Bezug auf Mengenverhältnisse, Temperatur und Lösungsmittel wurde bei Phenanthrolin, γ-Dipyridyl und Chlorbinitrobenzol einerseits, und Anilin oder Benzidin andererseits immer das Willgerodt'sche 2,4-Dinitrodiphenylamin bezw. -benzidin erhalten. Diese Ergebnisse befinden sich in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen von Reitzenstein[1]), wonach beim Zusammengeben und Erhitzen der

[1]) J. f. pr. Ch. 68 (1906)

alkoholischen Lösungen von Benzidin, Pyridin und Chlorbinitrobenzol das Willgerodt'sche 2,4-Dinitrodiphenylbenzidin gebildet wird.

Dass bei Einwirkung von Pyridin auf Chlorbinitrobenzol, sich das quaternäre Ammoniumchlorid:



bildet, ist leicht durch das Auftreten einer blauen Färbung und Ausfällen der roten Ammoniumbase zu konstatieren, wenn man die wässerige Lösung des Dinitrophenylpyridinchlorids mit verdünnter Natronlauge versetzt.

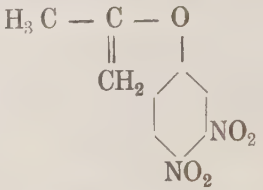
Es wurde dies auch bei den Kondensationsvorgängen bei welchen Phenanthrolin und γ-Dipyridyl statt des Pyridins in acetonischer Lösung benutzt wurde, versucht mit dem Erfolg, dass auch hier bei Zugabe von verdünnter Natronlauge eine tiefblaue Färbung eintrat, die an der Luft nach einiger Zeit missfarben wurde.

Dieser Befund hätte vermuten lassen, dass eine Kondensation stattgefunden hätte. Bei näherer Untersuchung stellte sich jedoch heraus, dass die acetonische Lösung von 1-Chlor- 2,4-Dinitrobenzol allein, mit verdünnter Natronlauge versetzt, die gleiche tiefdunkelblaue Färbung gab.

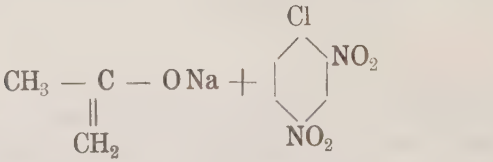
Um die Natur dieser auffallenden Färbung kennen zu lernen, wurde reines Acetonnatrium, nach Freeres[1]) Angaben hergestellt, mit Chlorbinitrobenzol in Reaktion gebracht. Sobald die molekularen Mengen der beiden Körper zusammengegeben wurden, entstand die oben erwähnte

[1]) Annalen 278, 116.
Annalen 283, 380.

dunkelblaue Färbung, begleitet von einem starken Niederschlag. Dieser besass die erwartete Zusammensetzung:



Die Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf Acetonnatrium muss also im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen sein:



Exp. T. S. 38.

Das wässerige Filtrat gab eine starke Chlorreaktion. Die in dem Körper $C_9H_8N_2O_5$ (siehe oben) vermutete doppelte Bindung wurde sowohl durch die Bayer'sche, als auch durch die Molinari'sche[1]) Probe nachgewiesen. Ein gut definiertes Bromderivat war nicht zu erhalten.

Statt Acetonnatrium wurde auch das Vaubel'sche[2]) Acetonkalium verwendet. Der Versuch (Exp. T. S. 41) verlief in analoger Weise. Die Ausbeute sind bei dem Vaubel'schen Acetonkalium geringer wie bei Acetonnatrium Die auffällige Farbenreaktion beim Zusammengeben von Chlorbinitrobenzol in Aceton und verdünnter Natronlauge, veranlasste mich, auch andere Verbindungen, die die Gruppe $CH_3 . CO$ — enthalten, auf ein derartiges Verhalten zu prüfen. Die Versuchsanordnung war stets dieselbe. Chlorbinitro-

[1]) B. d. D. Ch. G. 40, 4154.
[2]) J. f. pr. Ch. 48, p. 599

benzol wurde in Aceton oder dem betreffenden Körper gelöst und dann verdünnte Natronlauge zugegeben.

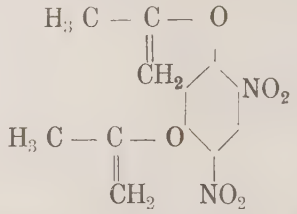
Es wurden folgende Körper in Reaktion gebracht:

1. Aceton, $CH_3 — CO — CH_3$ Blaufärbung,
2. Acetophenon, $C_6H_5 — CO — CH_3$ fuchsinrot,
3. Benzophenon, $C_6H_5 — CO — C_6H_5$ keine Färbung
4. Acetylaceton, $CH_3 - CO - CH_2 . CO - CH_3$ braunrot
5. Diacetylaceton, $CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_2 . CO . CH_3$ sofort rot, dann braun,
6. Benzylidenaceton, $CH_3 - CO - CH = CH — C_6H_5$, sofort tiefpurpurfarben,
7. Benzoylaceton, in Alkohol, $C_6H_5 - CO - CH_2 . CO . CH_3$, sofort rot, dann gelb,
8. Mesityloxyd, $(CH_3)_2 . C = CH . CO — CH_3$ sofort tiefrot,
9. Oxalessigester, $COO - C_2H_5 . CO . CH_2 . COO . CH_2 . CH_3$ himbeerrot.
10. Methylaethylketon, $CH_3 — CO — C_2H_5$ sofort rot,
11. Methylamylketon, $CH_3 . CO (CH_2)_4 . CH_3$ Gelbfärbung,
12. Aethylpropylketon, $CH_3 . CH_2 — CO — C_3H_7$ Gelbfärbung,
13. Diaethylketon, $CH_2 . CH_3 — CO — CH_3 . CH_2$ langsame Rötung.
14. Dipropylketon, $C_3H_7 — CO — C_3H_7$, Gelbfärbung,
15. Methylpropylketon, $CH_3 . CO — CH_2 — CH_2 . CH_3$, Rotfärbung,
16. Methylisopropylketon, $CH_3 . CO - CH (CH_3)_2$, Gelbfärbung,
17. Methylbutylketon, $CH_3 . CO (CH_2)_3 . CH_3$ Gelbfärbung.

Die einzelnen Färbungen wurden bisher noch nicht genauer untersucht, nur wurde festgestellt, dass in allen Fällen der Zusatz von Wasser oder Alkohol die Färbungen stören.

Schliesslich wurden noch einige analog angesetzte Versuche mit Acetonnatrium und 1,5 Dichlor-2,4-Dinitrobenzol gemacht.

Die auftretende Färbung ist in diesem Falle indigblau, später grün werdend Es wäre die Bildung folgenden Körpers zu erwarten gewesen:



Es wurden jedoch bei dem Versuch (Exp. T. S. 42) nur Schmieren erzielt, aus denen kein reiner Körper zu erhalten war.

Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von p-aminophenylquecksilberacetat auf Dinitrophenylpyridinchlorid in der Wärme.

5 g p-aminophenylquecksilberacetat, hergestellt nach den Angaben Dimroths[1]), wurden in 450 ccm kochendem gew. Alkohol gelöst, und 1,20 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol gelöst, zugegeben. Es erfolgt sofort Rotfärbung der vorher farblosen Flüssigkeit und Ausscheidung eines festen braunen Körpers. Das Ganze wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade im Sieden erhalten und dann erkalten lassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Dann wurde der Niederschlag so lange mit Aceton extrahiert, bis dieses beim Verdampfen keinen Rückstand mehr zeigte. Ein Umkrystallisieren der Verbindung war wegen ihrer Unlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln unmöglich. Der Körper wurde nach beendeter Extraktion auf Ton im Vaccuumexsikator getrocknet und verbrannt.

I. 0,4756 g Substanz geben bei 16° und 739 mm Druck 30,3 ccm Stickstoff.

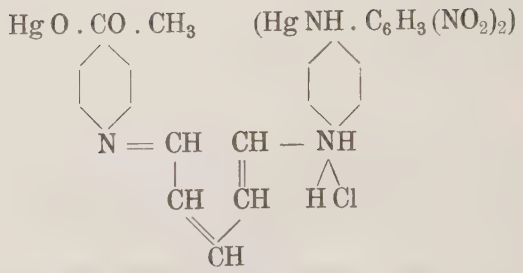
II. 9,2860 g Substanz gaben bei 20° und 746 mm Druck 18,8 ccm Stickstoff,

III. 0,2242 g Substanz gaben bei 22° und 747 mm Druck 15 ccm Stickstoff,

0,1621 g Substanz gaben 0,1910 g CO_2 und 0,0279 g H_2O

Berechnet für $C_{25} H_{22} N_5 O_6 Cl Hg_2$:	Gefunden:
N = 7,56 %	I. N = 7,34 %
	II. N = 7,37 %
	III. N = 7,41 %
C = 32,48 %	C = 32,13 %
H = 2,38 %	H = 2,10 %

[1]) Habilitationsschrift Tübingen 1900.



Der reine Körper stellte ein krystallinisches braunes Pulver vom Schmelzpunkt 244° dar, das in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. In conc. Schwefelsäure löst sich der Körper mit roter Farbe. Ausbeute ca. 3 g.

Aus dem alkoholischen Filtrat des braunen Niederschlags scheidet sich ein geringer gelber Niederschlag freiwillig ab. Nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper bei 181°. Die entstandenen Mengen waren trotz mehrfacher Darstellung zu gering, sodass Analysen unterblieben. Nach Aussehen und Schmelzpunkt dürfte wohl nur Dinitranilin vorliegen.

Versetzt man das alkoholische Filtrat, nachdem der vorerwähnte Niederschlag abfiltriert ist, mit Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen eine geringe Menge eines gelben flockigen Niederschlags ab. Dieser wurde solange mit Aceton extrahiert, bis dieses beim Verdampfen keinen Rückstand mehr zeigte. Der Körper wurde bei 180° im Schmelzpunktröhrchen schwarz, bei 250° war ein Schmelzen noch nicht zu konstatieren. Das Röhrchen zeigte Beschlag. Die salzsaure Lösung des Körpers gibt mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag, sodass es sich also um eine Quecksilberverbindung handelt. Leider war die Menge des Körpers zu gering und dazu bei den verschiedenen Versuchen wechselnd, sodass nur folgende Komponenten bestimmt werden konnten.

I. 0,2125 g Substanz gaben bei 21° und 756 mm Druck 7,4 ccm Stickstoff,

II. 0,0650 g Substanz gaben bei 19° und 741 mm Druck 2,2 ccm Stickstoff.

0,1094 g Substanz gab 0,0391 g HgS.

Gefunden:

I. N = 3,89%

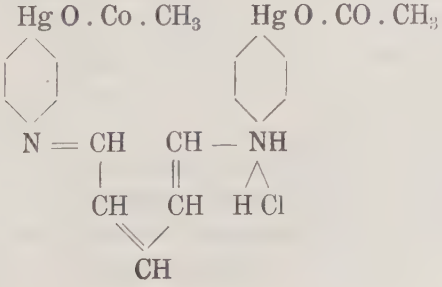
II. N = 3,80%

Hg = 30,80%

Zum Nachweis des Dinitranilins wurde der acetonische Auszug des braunen Niederschlags grösstenteils verdampft, der Rest mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefüllt. Es entstand sofort ein gelber Niederschlag, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen durch sein Verhalten und den Schmelzpunkt 182° auch als Dinitranilin erwies.

Die Quecksilberbestimmungen wurden folgendermassen ausgeführt. Die Substanz wurde nach Carius mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr zersetzt, die salpetersaure Lösung mit Wasser verdünnt und soviel reine Natronlauge zugesetzt bis die Lösung alkalisch reagierte. Das ausgefallene Quecksilberoxyd wurde durch Cyankali wieder in Lösung gebracht und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierauf wurde die Lösung mit Ammoniumacetat aufgekocht, der Niederschlag im Goochtiegel gesammelt, mit heisser verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet.

Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf p-aminophenylquecksilberacetat in der Kälte.



Bringt man zu 5 g p-aminophenylquecksilberacetat, welches zum grössten Teil in Aceton gelöst ist, 1,20 g Dinitrophenylpyridinchlorid, ebenfalls in Aceton gelöst, so tritt sofort Reaktion ein. Die etwa noch ungelöst gebliebenen Teile des p-aminophenylquecksilberacetats gehen in Lösung und die ganze Flüssigkeit färbt sich momentan dunkelrot unter schwacher Erwärmung. Bei Zusatz von Wasser fällt aus der Lösung ein brauner flockiger Niederschlag, der abfiltriert und so lange mit Aceton behandelt wird, bis dieses beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Der abfiltrierte braune Niederschlag lässt schon mit blossem Auge gelbe Partikelchen erkennen. Nach vollendeter Extraktion wurde der Körper auf Ton über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt.

0,2496 g Substanz gaben bei 21° und 744 mm Druck 8,1 % Stickstoff.

0,2860 g Substanz gaben 0,0330 g CO_2 und 0,0673 g H_2O

Berechnet für $C_{21}H_{21}N_2O_4ClHg_2$:	Gefunden:
N = 3,49 %	N = 3,61 %
C = 31,48 %	C = 31,46 %
H = 2,62 %	H = 2,87 %

Der reine Körper stellt ein krystallinisches braunes Pulver vom Schmelzpunkt 164° dar, das in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, löslich in concentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, Ausbeute ca. 30 bis 40 % des angewandten Acetats.

Das acetonische Filtrat wurde grösstenteils verdampft, aus demselben war mit Alkohol oder Wasser keine Fällung mehr zu erzielen. Dagegen schied sich aus der acetonischen Lösung freiwillig ein brauner Körper ab. Dieser wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle ausgekocht, filtriert und mit Wasser versetzt. Es entstand ein gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen auf Ton bei 182° schmolz und sich durch diesen Schmelzpunkt und sein sonstiges Verhalten als Dinitranilin erwies. Zum weiteren Nachweis wurde der gelbe Niederschlag mit verdünnter Kalilauge

gekocht, wobei sofort Rotfärbung auftrat. (Willgerodtsche Reaktion auf Dinitranilin.)

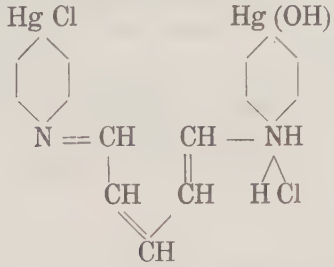
Darstellung von p-aminophenylquecksilberchlorid.

Das p-aminophenylquecksilberchlorid wurde nach der Vorschrift Dimroths[1]) hergestellt. Da Dimroth jedoch keine näheren Angaben über die von ihm angewendeten Mengenverhältnisse macht, so möchte ich kurz die Ergebnisse meiner diesbezüglichen Versuche angeben. Auf je 5 g p-aminophenylquecksilberacetat wendete ich 20 g Kochsalz und 1200 ccm Wasser an. Das Acetat wurde mit etwas Wasser geschlämmt, dann die Kochsalzlösung zugegeben, und das Ganze ca. $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Es krystallisierten aus der Lösung, nach dem Filtrieren eines ungelöst gebliebenen geringen Rückstandes, die von Dimroth beschriebenen weissen glänzenden Blättchen, die aus Benzol umkrystallisiert über 240° schmolzen. Die Ausbeute betrug 30% des angewandten Acetats.

0,2416 g Substanz gaben bei 18° und 754 mm Druck 8 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4NH_2 . HgCl$:	Gefunden:
N = 4,27%	N = 4,26%

Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf p-aminophenylquecksilberchlorid in der Wärme.



3 g p-aminophenylquecksilberchlorid wurden in 500 ccm kochenden Alkohols gelöst und eine alkoholische Lösung von 1,29 g Dinitrophenylpyridinchlorid zugegeben. Beim

[1]) loc. cit.

Zufügen des Dinitrophenylpyridinchlorids wurde die Lösung sofort gelb, später rot. Das Ganze wurde noch ca. 1 Stunde im Sieden erhalten. Beim Erkalten schied sich ein rötlich brauner Körper ab, der abfiltriert und solange mit siedendem Aceton extrahiert wurde, bis dieses beim Verdampfen keinen Rückstand mehr gab. Der resultierende rotbraune Körper wurde auf Ton über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt.

0,2338 g Substanz gaben bei 20° und 758 mm Druck 7,5 ccm Stickstoff,

0,1450 g Substanz gaben 0,1473 g CO_2 und 0,0250 g H_2O

0,2460 g Substanz gab 0,0944 g Ag Cl

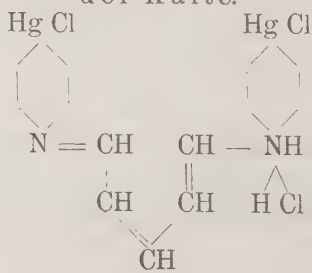
0,2111 g Substanz gab 0,1325 g Hg S.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2OCl_2Hg_2$:	Gefunden:
N = 3,80 %,	N = 3,66 %
C = 27,75 %,	C = 27,70 %
H = 2,17 %,	H = 2,10 %
Cl = 9,55 %,	Cl = 9,47 %
Hg = 54,42 %,	Hg = 54,09 %

Der reine Körper ist ein rotbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 125°, das in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Ausbeute ca. 50 % des angewandten Chlorids.

Aus der alkoholischen Lösung konnten nach Abfiltrieren der Hauptmenge des Niederschlags durch Ausfällen mit Aether und Ligroïn weitere Mengen des Körpers gewonnen werden.

Einwirkung von p-aminophenylquecksilberchlorid auf Dinitrophenylpyridinchlorid in der Kälte.



5 g p-aminophenylquecksilberchlorid wurden in der Kälte in ca. 300 ccm Aceton gelöst, und dazu 2,15 g Dinitrophenylpyridinchlorid, in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, gegeben. Sofort wird die ganze Lösung tiefrot. Das Ganze blieb ca. 2 Stunden stehen. Die Lösung trübte sich und es schied sich ein rötlicher Niederschlag ab. Nach dem Filtrieren des Niederschlags wurde die acetonische Lösung mit viel Aether versetzt; es entstand sofort eine gelbliche Trübung und nach einiger Zeit ein cochenillefarbener Niederschlag, der allmählich dunkler wurde. Dieser wurde filtriert, zerkleinert und solange mit siedendem Aceton extrahiert, bis kein Dinitranilin mehr nachzuweisen war. Auf gleiche Weise wurde der zuerst erhaltene Niederschlag gereinigt. Es hinterblieben in beiden Fällen rotbraune Pulver, die in der Zusammensetzung identisch waren. Sie wurden auf Ton getrocknet und verbrannt.

0,0480 g Substanz gaben bei 18° und 740 mm Druck 1,6 ccm Stickstoff,

0,2875 g Substanz gaben 0,2886 g CO_2 und 0,0493 g H_2O.

0,2253 g Substanz gab 0,1302 g Ag Cl,

0,2079 g Substanz gab 0,1295 g Hg S.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_2Cl_3Hg_2$:	Gefunden:
N = 3,71 %	N = 3,74 %
C = 27,07 %	C = 27,37 %
H = 1,99 %	H = 2,09 %
Cl = 14,13 %	Cl = 14,29 %
Hg = 53,08 %	Hg = 53,67 %

Der reine Körper stellte ein rotbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 151° dar, und war in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute ca. 30–40 % des angewandten Chlorids.

Kondensation von 3-Quecksilberparaditoluidin mit Dinitrophenylpyridinchlorid in Pyridinlösung.

3-Quecksilberparaditoluidin, nach Pescis[1]) Angaben

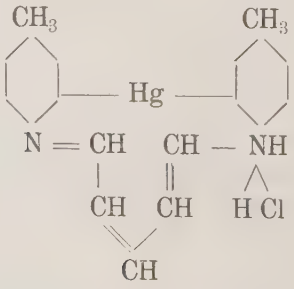
[1]) Z. f. anorg. Ch. 17, 281.

hergestellt, wurde in der nötigen Menge Pyridin gelöst, und hierzu eine methylalkoholische Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid gegeben. (1 Mol auf 1 Mol) Beim Zugeben des Dinitrophenylpyridinchlorids wird die Lösung sofort dunkelrot. Es wurde dann noch ca. $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde zu der roten Lösung verdünnte Salzsäure gegeben, um das im Überschuss vorhandene Pyridin als salzsaures Pyridin in Lösung zu bringen, und der ausgeschiedene rotbraune Körper mit siedendem Aceton von Dinitranilin befreit. Der Niederschlag verschmierte auf Ton. Die Verunreinigung konnte jedoch durch kurzes Kochen mit verdünnter Essigsäure entfernt werden. Der zurückbleibende Körper wurde auf Ton getrocknet und verbrannt.

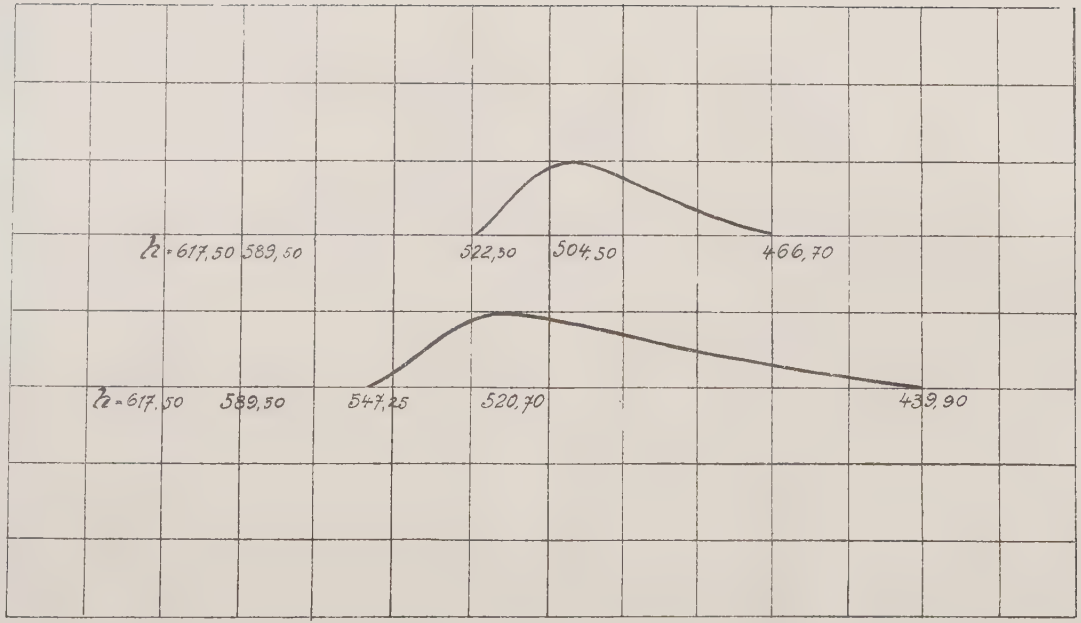
0,0992 g Substanz gaben bei 20° und 764 mm Druck 4,5 ccm Stickstoff.

0,1044 g Substanz gab 0,0485 g Hg S.

Berechnet für $C_{19}H_{19}C_2ClHg$:	Gefunden:
N = 5,48 %	N = 5,21 %
Hg = 39,10 %	Hg = 39,94 %

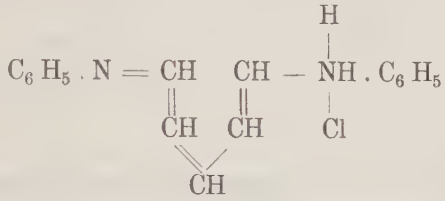


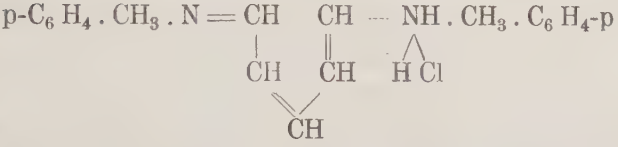
Der reine Körper stellt ein bei 133° schmelzendes braunes Pulver dar, die in fast allen organischen Lösungsmitteln, ausser Chloroform unlöslich ist. Die Substanz ist schwer verbrennlich.

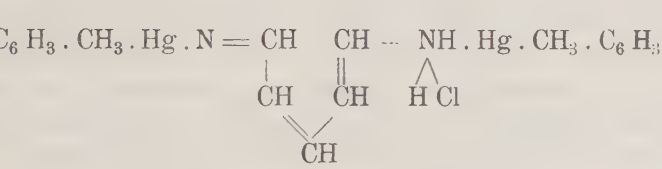

h = 617,50
589,50
522,30
504,50
466,70
h = 617,50
589,50
547,25
520,70
439,90

Untersuchung der Absorptionsspektren.

Bestimmt wurden die Absorptionsspektren folgender Verbindungen:

1. 

2. 

3. 

Sämtliche Versuche wurden in Chloroformlösung gemacht.

Für λ ergaben sich folgende Werte:

1. Dianilid: Verdünnung 1,1 g Substanz auf 8000 g Chloroform $\lambda = 504{,}50$
2. Ditoluidid: Verdünnung 1,1 g Substanz auf 12000 g Chloroform $\lambda = 520{,}70$.

Im Falle 3 war die Bestimmung von λ nicht möglich, da sich erst im Ultraviolett der Anfang einer schwachen Absorption bemerkbar machte.

II.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf Phenanthrolin.

Zusammenschmelzen von 1 Mol Phenanthrolin + 1 Mol Chlorbinitrobenzol.

1 g reines Phenanthrolin, dargestellt nach Skraup und Vortmann[1]), wurde mit 1,12 g Chlorbinitrobenzol in einer Reibschale verrieben und dann in einem Glaskolben auf dem Wasserbad erwärmt Die Masse schmolz zu einer dunkelgelben Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten erstarrte. Durch Ausziehen mit Alkohol und Aether war nur ein Gemisch der beiden Komponenten zu fassen und idendificieren.

1 Mol Phenanthrolin + 1 Mol Chlorbinitrobenzol in acetonischer Lösung.

1 g Phenantrolin wurde kalt in der nötigen Menge Aceton gelöst, und hierzu eine acetonische Lösung von 1,12 g Chlorbinitrobenzol gegeben. Das Ganze wurde ca. 24 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt.

Die gelbe Lösung gab nach dieser Zeit mit Natronlauge eine violette Färbung, die beim Stehen missfarben wurde. Durch Ausfüllen mit Aether u. s. w. war kein Niederschlag zu erzielen. Die acetonische Lösung wurde bis fast zur Trockne auf dem Wasserbad verdampft; es hinterblieb eine dunkle, ölige, in Wasser nur sehr schwer lösliche Schmiere. Die wässrige Lösung gab mit Natron-

---

[1]) Sitzungsberichte d. Kaiserl. Ak. math.-naturw. Kl. 86. B. 1882 p. 305.

lauge keine violette Färbung mehr, sondern es fiel ein heller flockiger Niederschlag aus, der sich als unverändertes Phenantrolin erwies F. P. 65°. Wurde die Schmiere mit Wasser übergossen, und etwas damit verrieben; so bildete sich nach dem Entfernen des Wassers eine hellbraune, feste blättrige Masse. Diese wurde mit gew. Aether auf Ton verrieben; es blieb ein fester grauer Körper zurück, der sich nur schwer in kaltem Wasser löste und mit Natronlauge eine violette Färbung gab. Der Körper wurde in Form seines Platinsalzes analysiert:

0,1254 g Substanz gaben 0,0244 g Pt.

Berechnet für $C_{24} H_{14} N_6 O_8 Cl_8 Pt$: Pt = 19,55 % Gefunden Pt = 19,45 %

Das Platinsalz bestand aus winzigen kleinen Nadeln, die über 300° schmolzen. Ausbeute sehr gering.

1 Mol Phenanthrolin + 1 Mol Chlorbinitrobenzol + 2 Mol Anilin in alkoholischer Lösung.

1 g Phenanthrolin wurde in gew. Alkohol kalt gelöst und hierzu eine alkoholische Lösung von 1,12 g Chlorbinitrobenzol und eine mit Alkohol verdünnte Lösung von 1,03 g Anilin gegeben. Das Ganze wurde 3½ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt.

Die Flüssigkeit wurde nach und nach dunkelrot. Beim Erkalten schied sich das Willgerodt'sche 2,4-Dinitrodiphenylamin in feinen roten Nadeln ab. Es findet also in alkoholischer Lösung keine Kondensation statt.

1 Mol Phenanthrolin + 1 Mol Chlorbinitrobenzol + 2 Mol Anilin in acetonischer Lösung.

1 g Phenanthrolin wurde in Aceton gelöst und dazu eine acetonische Lösung von 1,12 g Chlorbinitrobenzol gegeben. Das Ganze wurde ca. 15 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung gab nach dieser Zeit mit Natronlauge eine violette Färbung. Dann wurde 1,03 g Anilin mit Aceton gemischt, hinzugegeben

und weitere 8 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich ein fester bräunlicher Körper in nadelförmigen Krystallen abgeschieden, von dem abfiltriert wurde. Der Körper löste sich leicht in Wasser. Mit Natronlauge fiel ein heller Niederschlag aus, der sich durch sein Aussehen und seinen Schmelzpunkt als unverändertes Phenanthrolin erwies. Die acetonische Lösung wurde auf dem Wasserbad verdampft, es blieb eine dunkle Schmiere zurück. Diese wurde einige Zeit am Rückflusskühler mit Schwefelkohlenstoff behandelt, es bildete sich eine rote Lösung. Die Behandlung wurde solange fortgesetzt, bis sich der Schwefelkohlenstoff nicht mehr färbte. Die gesammelten Schwefelkohlenstoffauszüge wurden verdampft. Der zurückbleibende rote Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Er krystallisierte in feinen roten Nadeln, die bei 153° schmolzen. Zur Analyse wurde der Körper nochmals aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Die Analyse bewies, dass das Willgerodt'sche 2,4-Dinitrodiphenylamin vorlag.

0,1715 g Substanz gaben bis 12° und 744 mm Druck 23,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12} H_9 N_3 O_4$: N = 16,20 % Gefunden: N = 15,99 %.

1 Mol Phenanthrolin + 1 Mol Chlorbinitrobenzol + 2 Mol Anilin in alkoholischer Lösung.

1 g Phenanthrolin wurde in gew. Alkohol gelöst und hierzu 1,12 g Chlorbinitrobenzol in Alkohol gegeben. Das Ganze wurde 12 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit gab die Lösung mit Natronlauge eine rötliche Färbung. Zu der alkoholischen Lösung wurde dann 1,03 g Anilin gegeben und weitere 8 Stunden erhitzt; nach kurzer Zeit wurde die Lösung rot. Beim Erkalten schied sich auch hier das Willgerodt'sche 2,4-Dinitrodiphenylamin ab.

B. Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf γ-Dipyridyl.

Zusammenschmelzen von 1 Mol γ-Dipyridyl + 1 Mol Chlorbinitrobenzol bei Wasserbadtemperatur.

1 g reines γ-Dipyridyl, dargestellt nach den Angaben von Weidel[1]) und Russo, wurde mit 1,05 g Chlorbinitrobenzol auf dem Wasserbad erwärmt, beides schmolz zu einer rötlichen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten zu einer graugrünen festen Masse erstarrte. Durch Behandeln mit absolutem Aether konnten die beiden Komponenten wieder getrennt werden. Beide Teile wurden durch ihren Schmelzpunkt identifiziert.

1 Mol γ-Dipyridyl + 1 Mol Chlorbinitrobenzol in acetonischer Lösung.

1 g γ-Dipyridyl wurde in Aceton gelöst und hierzu eine acetonische Lösung von 1,05 Chlorbinitrobenzol gegeben. Das Ganze wurde ca. 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten hatte sich ein fester bei 161° schmelzender Körper in geringer Menge abgeschieden. Derselbe war in Wasser löslich und gab eine deutliche Chlorreaktion. Die wässerige Lösung gab mit Natronlauge eine violette Färbung, die beim Stehen an der Luft missfarben wurde. Die acetonische Lösung gab mit Aether u. s. w. keinen Niederschlag, sie wurde fast zur Trockne verdampft, dann mit Alkohol aufgenommen und mit viel Aether versetzt. Es entstand ein flockiger Niederschlag, der auf Ton völlig verschmierte. Die Alkohol-Aetherlösung wurde verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nach dem Filtrieren wurde die wässerige Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, der entstehende Niederschlag mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse stimmte auf das Platinsalz eines in geringer Menge entstandenen Kon-

[1]) Sitzungsberichte d. Kaiserl. Ak. math.-naturw. Kl. 86 B. 1882 p. 1149.

densationsproduktes zwischen γ-Dipyridyl und Chlorbinitrobenzol.

0,0742 g Substanz gaben 0,0150 g Pt.

Berechnet für $C_{22}H_{14}N_6O_8Cl_8Pt$: Pt = 20,21 %

Gefunden: Pt = 20,04 %

Das Platinsalz bestand aus kleinen hellbraunen Nadeln, die über 270° sintern.

1 Mol γ-Dipyridyl + 1 Mol Chlorbinitrobenzol + 2 Mol Anilin in alkoholischer Lösung.

1 g γ-Dipyridyl wurde in 125 ccm gew. Alkohols gelöst und hierzu eine alkoholische Lösung von 1,05 g Chlorbinitrobenzol und 0,96 g Anilin gegeben. Das Ganze wurde 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde allmählich rot. Beim Erkalten schied sich das Willgerodt'sche 2,4-Dinitrodiphenylamin ab.

1 Mol γ-Dipyridyl + 1 Mol Chlorbinitrobenzol + 2 Mol Anilin in acetonischer Lösung.

1 g γ-Dipyridyl wurde in Aceton gelöst und hierzu eine acetonische Lösung von 1,05 g Chlorbinitrobenzol gegeben. Das Ganze wurde 8 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde 0,96 g Anilin das mit Aceton gemischt war, zu der Lösung gegeben, und weitere 8 Stunden erhitzt. Die gelbe Lösung wurde allmählich rot. Es schied sich nichts festes ab. Die Lösung wurde daher verdampft, es blieb eine braune Schmiere zurück, die mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt wurde. Es bildete sich nach kurzer Zeit ein brauner flockiger Niederschlag, der sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als Willgerodt'sches 2,4-Dinitrodiphenylamin erwies, was auch die Verbrennung bestätigte.

1,1596 g Substanz gaben bei 20° und 758 mm Druck 23,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12} H_9 N_3 O_4$: Gefunden:
N = 16,20 % N = 16,29 %

Die beim Absaugen des Willgerodt'schen Körpers erhaltene Lösung lieferte auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure die charakteristischen goldglänzenden Nädelchen des Platinsalzes von γ-Dipyridyl.

Wurde statt Anilin Benzidin angewandt, so führte der Versuch zum Willgerodt'schen 2,4 Dinitrodiphenylbenzidin.

1 Mol γ-Dipyridyl + 1 Mol Chlorbinitrobenzol + 2 Mol Anilin in alkoholischer Lösung.

1 g γ-Dipyridil wurde in gew. Alkohol gelöst und dazu eine alkoholische Lösung von 1,05 g Chlorbinitrobenzol gegeben. Das Ganze wurde 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit gab die Lösung auf Zusatz von Natronlauge eine rötliche Färbung. Hierauf wurde 0,06 g Anilin zugesetzt und weitere 8 Stunden erhitzt. Die Lösung wurde allmählich rot. Beim Erkalten schied sich Willgerodt'sche 2,4-Dinitrodiphenylamin ab. Von diesem wurde abfiltriert und das Filtrat mit sehr viel Aether versetzt. Die Lösung trübte sich und nach einiger Zeit fiel ein weisser Niederschlag aus. Dieser wurde in Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle gelöst und aus der alkoholischen Lösung wieder mit Aether gefällt. Der ausgefallene Körper löste sich leicht in Wasser und gab eine deutliche Chlorreaktion. Er erwies sich bei der Analyse als salzsaures Dipyridyl.

0,1220 g Substanz gaben bei 21° und 750 mm Druck 13,8 ccm Stickstoff
0,2829 g Substanz gaben 0,3612 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{10} H_{10} N_2 Cl_2$: Gefunden:
N = 12,22 % N = 12,53 %
Cl = 31,00 % Cl = 31,21 %

$1^1/_2$ Mol γ-Dipyridyl + 1 Mol Chlorbinitrobenzol + 2 Mol Anilin in alkoholischer Lösung.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Kondensation kennen zu lernen, wurde wie bei dem vorigen Versuch nochmals Alkohol, statt Aceton als Lösungsmittel angewandt. Der Verlauf sowie das Endprodukt des Versuchs war dasselbe. Ferner wurde diesmal ein Überschuss von Dipyridyl angewandt, ohne dass eine Änderung des Reaktionsverlaufs erfolgt wäre. Auch bei diesem Versuch wurde in dem Filtrat des Willgerodt'schen 2,4 Dinitrodiphenylamins das salzsaure γ-Dipyridyl mit Aether ausgefällt.

1 Mol γ-Dipyridyl + 1 Mol Chlorbinitrobenzol in Chinolinlösung.

Um den Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Reaktion zu prüfen, wurde diesmal ein hochsiedendes Lösungsmittel angewendet. 1 g γ-Dipyridyl wurde in der Kälte glatt in Chinolin (S. P. 237 °) gelöst, dazu 1,05 g Chlorbinitrobenzol gegeben und das Ganze über freier Flamme erhitzt. Es entstand nach einiger Zeit ein Niederschlag, der rasch verharzte. Die Lösung selbst wurde nach und nach tiefrot. Aus dem Harz konnte kein gut definiertes reines Produkt gewonnen werden.

1 Mol Chinazolin + 1 Mol Chlorbinitrobenzol + 2 Mol Anilin in acetonischer Lösung.

1 g reines Chinazolin, dargestellt nach den Angaben Gabriels[1]), wurde in Aceton gelöst und dazu eine acetonische Lösung von 1,55 g Chlorbinitrobenzol gegeben. Das Ganze wurde ca. 6 Stunden am Rückflusskühler auf

1) B. d. D. Cr. G. 20. p. 2227.
„ „ „ „ „ 25. p. 3031.
„ „ „ „ „ 27. p. 3644.
„ „ „ „ „ 36. p. 808.

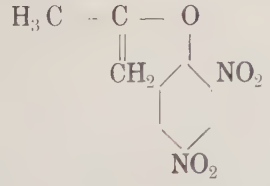
dem Wasserbad erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit gab die Lösung mit Natronlauge eine violette Färbung. Dann wurden noch 1,43 g Anilin, mit Aceton gemischt, zu der Lösung gegeben und weitere 6 Stunden erhitzt.

Die Lösung wurde allmählich dunkelrot. Beim Erkalten schied sich kein fester Niederschlag ab. Dagegen blieb beim freiwilligen Verdunsten der acetonischen Lösung ein in roten Nadeln krystallisierender Körper zurück, der sich durch seinen Habitus und Schmelzpunkt als Willgerodtsches 2,4-Dinitrodiphenylamin erwies.

Farbenreaktionen zwischen Aceton, Chlorbinitrobenzol in alkalischer Lösung.

In technischem Aceton wurde Chlorbinitrobenzol kalt gelöst und hierauf verdünnte Natronlauge zugegeben, sofort entstand eine intensiv blau-violette Färbung, von einem Niederschlag begleitet. Bei längerem Stehen wird das Ganze missfarben.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf Acetonnatrium.



1,1 g metallisches Natrium wurde nach den Angaben Freeres[1]) im Wasserstoffstrom in absoluten Aether gebracht. Dann wurde mittelst Tropftrichters solange reines Aceton (dargestellt aus der Bisulfitverbindung) tropfenweise zugegeben, bis alles Natrium gelöst war. Bei etwaiger Erwärmung ist mit Wasser zu kühlen. Hierauf wurde eine acetonische Lösung von 9,6 g Chlorbinitrobenzol tropfen-

[1]) Annalen 217, p. 116
Annalen 283, p. 380.

weise zugegeben; bei jedem zugefügten Tropfen entstand eine tiefviolette Färbung. Nachdem alles Chlorbinitrobenzol eingetragen war, wurde der Wasserstoffstrom noch einige Zeit unterhalten; dann wurde rasch abgesaugt, mit absolutem Aether gewaschen, und der braune Niederschlag rasch auf einem Tonteller in den Vacuumexsicator gebracht. Bei langsamen Arbeiten verharzt der Niederschlag an der Luft vollständig. Nach dem Trocknen wurde der hellbraune Niederschlag, um ihn von einer geringen Menge einer harzigen Verunreinigung zu befreien, solange mit Essigester am Rückflusskühler behandelt, bis der Essigester nicht mehr gefärbt war. Der hinterbliebene Rückstand wurde auf Ton zerkleinert und stellte ein an der Luft nicht mehr verharzendes Pulver dar.

Zur Reinigung wurde dieses in Methylalkohol gelöst und mit viel absolutem Aether gefällt. Es bildete sich ein brauner Niederschlag, der sich nach einiger Zeit klar absetzte, aber durch nichts aus der Lösung zu bringen war, da er nach dem Filtrieren sofort verschmierte, ebenso beim Streichen auf Ton, Glas, gehärtetes Filtrierpapier, Verdunstenlassen der Lösung samt Niederschlag im Vakuum, Einstellen in Kältemischung usw. Das braune Pulver wurde deshalb kurze Zeit mit verdünnter Essigsäure gekocht, in welcher sich ein grosser Teil löste. Die filtrierte saure Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, es fiel ein brauner Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren (beim Saugen verharzt derselbe) auf Ton getrocknet wurde. Der in verdünnter Essigsäure ungelöst gebliebene Teil wurde fast völlig durch Kochen mit Eisessig in Lösung gebracht und wie der erste Teil behandelt.

1,1622 g Substanz gaben bei 19,5° und 756 mm Druck 17 ccm Stickstoff.

0,0759 g Substanz gaben 0,1336 g CO_2 und 0,0261 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_8N_2O_5$:	Gefunden:
N = 12,50 %	N = 12,30 %
C = 48,21 %	C = 48,00 %
H = 3,57 %	H = 3,81 %

Der reine Körper ist ein braunes, zwischen 95 und 105° schmelzendes Pulver. Bei 95° fängt der Körper an, im Schmelzpunktröhrchen zu sintern. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Die Ausbeute betrug etwa 2 g. Beim Erhitzen im Glührohrchen verpufft das Pulver nach schwachem Erwärmen.

1 Mol Daubel'schen[1]) Körpers + 1 Mol Chlorbinitrobenzol in Aceton.

2,3 g reines gepulvertes Kaliumhydrat (Kahlbaum) wurde mit reinem Aceton übergossen, sofort fand unter starker Erwärmung die Bildung von Acetonkalium statt. Der Körper wurde nach Daubel's Angaben weiter behandelt. Das reine Acetonkalium wurde in einem Erlenmeyerkolben mit absolutem Aether übergossen und im Wasserstoffstrom eine acetonische Lösung von 11,91 g Chlorbinitrobenzol zugegeben. Die blaue Färbung trat hier erst bei kräftigem Umschütteln auf. Es resultierte schliesslich eine äusserst geringe Menge eines Niederschlags, der stark vom Harzen verunreinigt war.

1 Mol 1,5-Dichlor-2,4-Dinitrobenzol in Aceton + 4 Mol wässerige Natronlauge.

Die entsprechenden Gewichtsmengen von 1,5 Dichlor-2,4-Dinitrobenzol, in Aceton gelöst, und 4 Mol Natronlauge wurden zusammengegeben, beim Umschütteln entstand sofort eine indigblaue Färbung. Die wässerige Schicht wurde von der acetonischen im Scheidetrichter getrennt und die acetonische im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb ein dunkler Rückstand, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zugabe von etwas Tierkohle, als unverändertes 1,5 Dichlor-2,4-Dinitrobenzol erwies. Schmp. 107°.

---

[1]) J. f. pr. Ch. 43. p. 599.

1 Mol Acetonnatrium + 2 Mol 1,5 Dichlor-2,4-Dinitrobenzol in acetonischer Lösung.

Nach dem Zusammengeben der entsprechenden Gewichtsmengen, beide Teile in Aceton gelöst, entstand eine braune Färbung, die sich auch auf Zusatz einer weiteren Menge metallischen Natriums, die 2 Mol entsprach, nicht veränderte.

1 Mol Acetonnatrium + 4 Mol 1,5 Dichlor-2,4-Dinitrobenzol in acetonischer Lösung.

Der Versuch verlief in der gleichen Anordnung wie der vorher beschriebene. Es entstand sofort die indigblaue Färbung, jedoch bildete sich kein fester Niederschlag, sondern nur Schmieren in geringen Mengen, die nicht zu reinigen waren.

Lebenslauf.

Ich, Franz Joseph **Georg Stamm,** katholischer Konfession, wurde am 20. September 1882 zu Wiesbaden als Sohn des Kaufmanns Georg Stamm und seiner Ehefrau Apollonia, geb. Rath, geboren.

Zunächst besuchte ich vier Jahre lang die Städtische Mittelschule meiner Vaterstadt. Dann trat ich in die Städt. Oberrealschule zu Wiesbaden ein, die ich Ostern 1902 mit dem Reifezeugnis verliess. Hierauf bezog ich die Universität Würzburg, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Nach Ablegung des Verbandsexamens im Jahre 1905 begann ich im Oktober 1906 auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. Fr. Reitzenstein im chemischen Institut der Universität vorliegende Arbeit. Während meiner Studienzeit hörte ich die Kollegien der Herren Professoren: Chroust, Dr. D. Füchtbauer, Hantzsch, Kaerst, Kraus, Merkle, Pr. D. Pauly, Reitzenstein, Schell †, Schultze, Tafel und Wien. Allen meinen hochverehrten Lehrern gestatte ich mir an dieser Stelle meinen innigen Dank auszusprechen.

Die mündliche Prüfung fand am 30. April 1908 statt.